

520, 538

Rec'd PCT/JP

07 JAN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009520 A1(51) 国際特許分類⁷: C07C 17/16, 22/04[JP/JP]; 〒676-8688 兵庫県 高砂市高砂町宮前町 1-8
鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008453

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 2 日 (02.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-209041 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002) JP
特願2002-237853 2002 年 8 月 19 日 (19.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川村 武 (KAWA-MURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒676-8688 兵庫県 高砂市高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 吉見 知穂 (YOSHIMI, Chiho) [JP/JP]; 〒676-8688 兵庫県 高砂市高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 尾高 英年 (ODAKA, Hidetoshi)

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHLORINATED HYDROCARBON HAVING CHLORINATED TERTIARY CARBON

(54) 発明の名称: 3 級炭素塩素化炭化水素の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a chlorinated hydrocarbon substituted with an aromatic group which comprises agitating a mixture of a corresponding tertiary alcohol such as 1,4-bis(2-hydroxy-2-propyl)benzene and hydrochloric acid, and then contacting the resulting organic phase with a hydrogen chloride gas; and a method for purifying a chlorinated hydrocarbon containing mixture produced by the reaction of an aqueous solution of a metal hypochlorite with a protonic acid, which comprises reacting the mixture with an alkaline aqueous solution, to thereby convert the chlorinated hydrocarbon to an alcohol compound, followed by solid-liquid separation, and then chlorinating again the resulting solid component with hydrochloric acid. The former method allows the production of a chlorinated hydrocarbon substituted with an aromatic group having high quality, such as high purity cumyl chloride (1,4-bis(2-chloro-2-propyl)benzene, p-DCC) capable of being used as a cation polymerization initiator in high yield with good efficiency by an easy and simple way. The latter method allows the production of a chlorinated hydrocarbon compound having high purity in good yield.

(57) 要約: カチオン重合の開始剤と成り得る高純度のクミルクロライド (1, 4-ビス (2-クロル-2-プロピル) ベンゼン、p-DCC) などの芳香族置換塩素化炭化水素を簡便な方法で効率よく得る製造方法に関するものである。1, 4-ビス (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ベンゼン等の対応する 3 級アルコールと塩酸水を混合攪拌した後、有機相を塩化水素ガスと接触させることにより、高品質、高収率で芳香族置換塩素化炭化水素を得る。また、次亜塩素酸金属塩水溶液およびプロトン酸との反応により製造される塩素化炭化水素化合物の混合物を精製するために、アルカリ水溶液によりアルコール化合物に変換した後、固液分離により得られた固形物を塩酸水により再び塩素化することにより、純度の高い、塩素化炭化水素化合物を高収率で得ることができる。

WO 2004/009520 A1

明細書

3級炭素塩素化炭化水素の製造方法

技術分野

本発明は芳香族置換アルコール化合物から簡便な方法で効率よく塩素化炭化水素を得る新規な製造方法である。また、次亜塩素酸化合物を用いて炭化水素化合物の3級炭素を選択的に塩素化して塩素化炭化水素を製造する方法に関するものでもある。ここで合成される塩素化炭化水素は、塩素置換基の反応活性を利用して各種の合成反応試薬として有用である。たとえば1, 4-ビス(2-クロル-2-プロピル)ベンゼン〔1, 4-ジクミルクロライド、 $p\text{-C}_1(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 1〕のような芳香族置換塩素化炭化水素は末端官能性ポリイソブチレン、あるいはポリイソブチレンをブロック成分とするブロック共重合体、例えばスチレン-イソブチレン-スチレン共重合体等を製造する際のカチオン重合開始剤として用いられることが知られている〔米国特許第4 2 7 6 3 9 4号明細書, USP 5 5 2 7 8 7 0 (M a e d a e t a l., 1 9 9 4)〕。

背景技術

このような開始剤の合成法としては、1, 4-ジイソプロピルベンゼンを原料として用いる以下の方法が知られている。

ひとつは脱水素反応によって1, 4-ジイソプロペニルベンゼン($\text{CH}_2=(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)を合成し(米国特許第3 4 2 9 9 4 1号明細書)、これに塩化水素を付加する反応(O. Nuyken et al., Makromol. Chem., 186, 173 (1985))である。もうひとつは空気酸化によって1, 4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン(1, 4- $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$)を合成し(例えば特開昭60-174737)、これに塩化水素を作用させる反応(V. S. C. Chang et al., Polymer Bulletin, 4, 513 (1981))が知られている。

以上の合成では2段階以上の反応操作を必要とするので、1段階で目的の1, 4-ジクミルクロライドを合成する方法としては1, 4-ジイソプロピルベンゼン(1,

4-H (CH₃)₂CC₆H₄C (CH₃)₂H) に太陽光照射下、塩素ガスを作用する反応 (M. S. Kharashch et al., J. Am. Chem. Soc., 61, 2142 (1939)) が報告されている。光照射による反応では塩素置換部位の選択性を制御することが課題である。

5 しかしながら、これまでの方法ではクロル化の試薬として塩化水素あるいは塩素等のガスを使用しているため、製造の際には気-液反応となることから攪拌効率等の反応条件が大きく収率に影響することや、化学量論的にも大過剰の塩素化試薬を必要としているという問題がある。更に反応温度も氷冷が必要であり、工業的に有利な方法とは言い難い。

10 本発明者らは1, 4-ビス (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ベンゼン、1, 4-HO (CH₃)₂CC₆H₄C (CH₃)₂OH、などのアルコール化合物に塩酸を作用させることにより高収率で簡便にジクミルクロライド等を製造する方法を見いだしている (特開平8-291090号公報および特開平10-175892号公報)。

15 また、1, 4-ジイソプロピルベンゼンのベンジル位を塩素化して1, 4-ジクミルクロライドを得る方法に関連し、相関移動触媒存在下 (Bu₄N (HSO₄))、次亜塩素酸ソーダを作用させる方法が報告されている (H. E. Fonouni et al., J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 7672)。しかしながら、この方法においては高価な相関移動触媒を使用しており、工業的に有利な反応とは言い難い。相関移動触媒を使用せずに次亜塩素酸によって塩素化する方法に
20 ついても報告されている (F. Minisci et al., Chim. Ind., 70, 52 (1988))。次亜塩素酸を用いて1, 4-ジイソプロピルベンゼンの3級炭素を塩素化し、1, 4-ジクミルクロライドを得る方法は、1段階であり光塩素化に比べ選択性も高く有効である。しかしながら、次亜塩素酸は非常に不安定な物質であり、常に同じ濃度の次亜塩素酸を調製しこれを保存することは困難である。したがって、原料に対して一定量の仕込み量を設定した場合、当量関係が同じにならない
25 ため安定した反応収率・選択性および製品品質を得ることは難しい。

次亜塩素酸を用いて1, 4-ジクミルクロライドを製造することについては、特開平9-143106にも開示されているが、上記の問題点が解決されていないため、

特開平 9-143106 も工業化に適した製造方法を提供するものとはいえない。
特開 2000-63303 も同様に次亜塩素酸を用いた 1,4-ジクミルクロライド
の製造方法であるが、純度アップのために、冷凍機電気代が高コストとなる晶析操作
等を必要としていたり、それに伴う収率低下は避けられなかった。

5

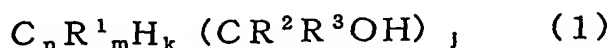
発明の開示

本発明の課題はカチオン重合の開始剤として用いることができるような高品質の
ジクミルクロライド等、塩素化炭化水素化合物のさらに簡便な製造方法を提供するこ
とにある。

10 さらに、次亜塩素酸化合物を用いて塩素化反応を行った場合、効率的に行ったとし
ても、高選択的に望みの部位のみに塩素を導入するには限界があり、引き続き行われ
る晶析等の高純度化操作によっても収率は低下し、工業的に安定した反応収率・選択
性および製品品質を得ることが困難である。

本発明者らは芳香族置換アルコールに塩素化試薬として塩酸水溶液を作用させるこ
15 とにより塩素化した後、生成物が溶解している有機層を乾燥あるいは晶析しなくても
高品質の塩素化物が高収率で得られることができることを見出し本発明をなすに到
った。さらに、次亜塩素酸を用いた塩素化炭化水素化合物の製造方法において、純度
を高め、収率を上げることである。本発明者らはこれらの問題点を詳細に解明し解決
する方法について鋭意検討した結果、反応生成物を一旦アルカリ下で加水分解して目
20 的成分をアルコール化合物として選択的に固体とし、純度を高める方法を見出し、
本発明に到った。

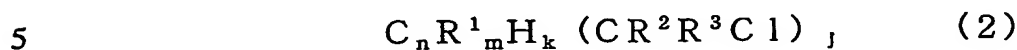
すなわち本発明は、(A)：一般式(1)：



25 [式中、nは1～12の整数で、m、kはそれぞれ0～25の整数であり、jは1～
10の整数である。R¹は塩素、臭素、ヨウ素、酸素、窒素、イオウ、及びリンから
なる群より選ばれる原子を表し、mが2以上の場合R¹は同じでもそれぞれ異なっ
ていてもよい。またC_nR¹_mH_kで表されるj個の基は、第三級炭素原子-水素結合を
有さない。R²、R³はそれぞれ炭素数1～5の脂肪族飽和炭化水素基又はその水素

原子の一部をハロゲン原子で置換した基を表し、第三級炭素原子－水素結合を有さないものである。] で表される化合物を塩酸水存在下で反応させた後、油水分離した有機層に塩化水素ガスを接触させて、

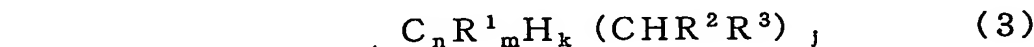
一般式 (2) :



[式中、m、n、k、j、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同じ]

で表される化合物を得ることを特徴とする塩素化炭化水素化合物の製造方法。

(B) : 一般式 (3) :



[式中、m、n、k、j、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同じ] で表される化合物と次亜塩素酸金属塩水溶液およびプロトン酸との反応により製造される、一般式 (2) で表される塩素化炭化水素化合物を含む混合物を精製等のために、該混合物を、アルカリ水溶液と混合して、一般式 (1) で表される化合物に変換した後、望ましくは固液分離により固形物として分離し、その反応生成物 (固形物) を塩酸水存在下で反応させて、

15 一般式 (2) で表される化合物を得ることを特徴とする塩素化炭化水素化合物の製造方法 および (C) : 上記 (B) の方法において、反応生成物 (固形物) を塩酸水存在下で反応させた後、油水分離した有機層に塩化水素ガスを接触させて、一般式 (2) で表される化合物を得ることを特徴とする塩素化炭化水素化合物の製造方法、に関する。

20 好ましい実施態様としては、一般式 (1) で表される化合物が、2-ヒドロキシ-2-プロピル置換基を有する芳香族炭化水素であることを特徴とする製造方法に関する。

好ましい実施態様としては、前記次亜塩素酸金属塩が、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウム、次亜塩素酸銅、及
25 び次亜塩素酸第二銅からなる群より選ばれることを特徴とする製造方法に関する。

好ましい実施態様としては、前記プロトン酸が塩酸、硫酸、および酢酸からなる群より選ばれることを特徴とする製造方法に関する。

好ましい実施態様としては、前記アルカリ水溶液が、水酸化ナトリウムまたは水酸

化カリウムの水溶液であることを特徴とする製造方法に関する。

好ましい実施態様としては、前記一般式(3)から一般式(2)を製造する際に、ハロゲン化有機溶剤を使用することを特徴とする製造方法に関する。

5 好ましい実施態様としては、前記一般式(3)から一般式(2)を製造する際に、ハロゲン化有機溶剤として、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、エチルクロライド、エチレンジクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1-トリクロロ-2-トリフルオロエタン、及びトリフルオロメチルベンゼンからなる群より選ばれる有機溶剤を使用することを特徴とする製造方法に関する。

10 好ましい実施態様としては、前記アルカリ水溶液を混合し、一般式(1)を製造、固液分離する工程において、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素系有機溶剤を使用し、さらに固形物の洗浄に使用することを特徴とする製造方法に関する。

15 好ましい実施態様としては、前記アルカリ水溶液を混合し、一般式(1)を製造、固液分離する工程において、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素系有機溶剤として、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、及びキシレンからなる群より選ばれる有機溶剤を使用することを特徴とする製造方法に関する。

20 好ましい実施態様としては、前記一般式(1)から一般式(2)を製造する際に、飽和炭化水素、芳香族炭化水素あるいはハロゲン化有機溶剤を使用することを特徴とする製造方法に関する。

25 好ましい実施態様としては、前記一般式(1)から一般式(2)を製造する際に使用する飽和炭化水素、芳香族炭化水素あるいはハロゲン化有機溶剤が、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ノルボルネン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ブチルクロライド、及びエチルクロライドからなる群より選ばれることを特徴とする製造方法に関する。

本発明の一般式(1)で示される芳香族置換アルコールの例としては、(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン $C_6H_5C(CH_3)_2OH$ 、1,4-ビス(2-

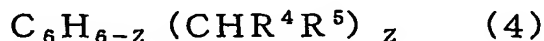
ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン 1, 4-HO (CH₃)₂CC₆H₄C (CH₃)₂OH、1, 3-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン 1, 3-HO (CH₃)₂CC₆H₄C (CH₃)₂OH、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン 1, 3, 5-((C (CH₃)₂OH)₃C₆H₃、1, 3-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン 1, 3-((HOC (CH₃)₂)₂-5-(C (CH₃)₃)C₆H₃などが挙げられる。

また、本発明において原料として用いる炭化水素化合物としては、一般式(3)：



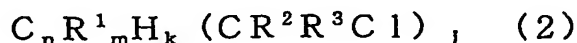
[式中、nは1～12の整数で、m、kはそれぞれ0～25の整数であり、jは1～10の整数である。R¹は塩素、臭素、ヨウ素、酸素、窒素、イオウ、及びリンからなる群より選ばれる原子を表し、mが2以上の場合R¹は同じでもそれぞれ異なってもよい。またC_nR¹_mH_kで表されるj個の基は、第三級炭素原子-水素結合を有さない。R²、R³はそれぞれ炭素数1～5の脂肪族飽和炭化水素基又はその水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基を表し、第三級炭素原子-水素結合を有さないものである。]で表される化合物が使用できる。式中のR²、R³としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基などの炭化水素基、又はこれらの基の炭素原子上に塩素原子等の置換基を有するものが好ましく、その中でも両方がメチル基であるイソプロピル置換基が特に好ましい。

さらに一般式(4)：



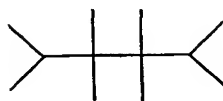
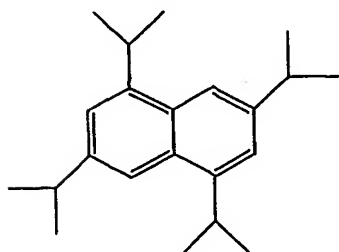
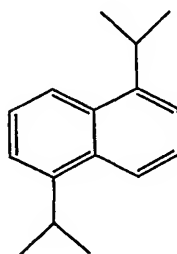
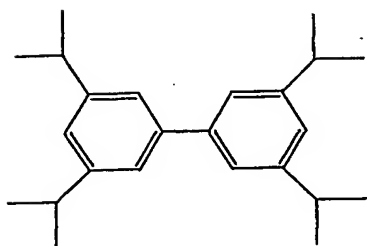
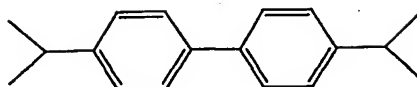
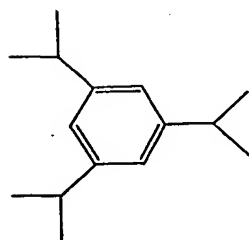
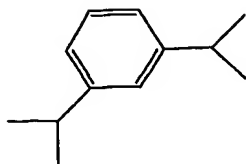
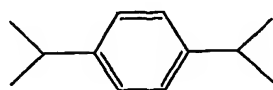
[式中、zは1～4の整数で、R⁴、R⁵は炭素数1～5の脂肪族飽和炭化水素基で、第三級炭素原子-水素結合を有さないものである。]で表される化合物が好ましく使用できる。R⁴、R⁵としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基などの炭化水素基が好ましく、その中でも両方がメチル基であるイソプロピル置換基が特に好ましい。

本発明によって得られる塩素化炭化水素化合物としては、一般式(2)：



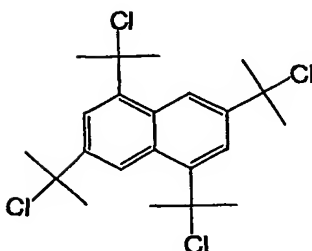
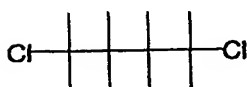
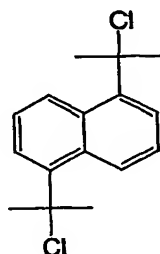
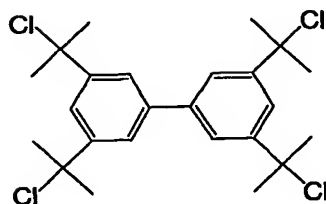
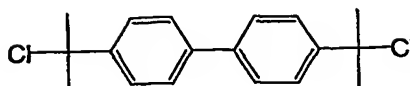
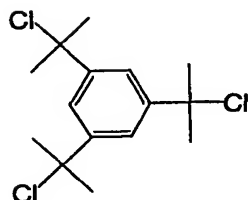
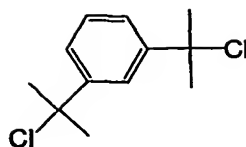
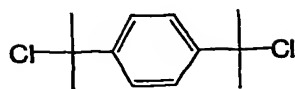
[式中、m、n、k、j、R¹、R²、R³は上記と同じ]で表され、具体的化合物と

しては、以下のものを好ましく例示することができる。



本発明において一般式(3)で表される化合物としては、例えば以下のものを好ま
5 しく例示することができる。

8



本発明においては通常、有機溶剤と一般式(1)で表されるアルコール化合物との混合物中に塩酸水を加えて攪拌を行うことにより、塩素化炭化水素化合物を製造するが、添加順序は製造上の制約等の必要に応じて変更することができる。生成した目的化合物は有機溶媒に溶解することで、結果として目的化合物を含む有機相と塩酸水の水相が存在することになるが、必要なのは有機相のみであることから、この有機相から塩酸水の水相を分離する。この時点での目的化合物純度は必ずしも十分ではない。特に塩酸水との反応により、副反応としてアルコール化合物が脱水してしまい、例えばイソプロペニル基などのオレフィンが生成してしまい、純度を落としやすい。さらに高純度にするために、有機相に塩化水素ガスを接触させる。塩化水素ガスと接触させることにより、塩酸水との反応が不十分な場合に存在する未反応のアルコールが塩素化されるだけでなく、副生成物であるイソプロペニル基などのオレフィンに塩化水

素ガスが付加することにより目的化合物になり、純度が向上する。有機相と塩化水素ガスの接触方法としては特に限定するものではないが、塩化水素ガスをバブリングする方法や塩化水素ガス加圧下の攪拌槽で混合するなどの一般的な気液反応操作方法を用いることができる。

- 5 本反応で用いる有機溶媒としては、従来公知のものであれば特に制限無く使用することができるが、例えばペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ノルボルネン、エチルシクロヘキサン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、クロロエタン、ジクロロエタン、プロピルクロライド、ブチルクロライド、エチルクロライド等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、HMP Aなどを使用することが可能である。
- 10
- 15

- このうち、塩酸の溶解度が低く、工業的利用がし易いという理由から、飽和炭化水素、芳香族炭化水素あるいはハロゲン化有機溶剤が好ましく、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ノルボルネン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ブチルクロライドおよびエチルクロライドがさらに好ましい。
- 20

本発明において、塩酸水および塩化水素ガスとの反応温度は、通常 $-10\sim 40^{\circ}\text{C}$ が好ましく、反応速度および目的物質の安定性の点から $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

- この際に用いる溶媒量としては特に制限されるものではないが、その後の取り扱い上の観点でアルコールに対して溶媒量が重量比で $1\sim 100$ 倍が好ましく、 $3\sim 10$ 倍がさらに好ましい。
- 25

本発明において用いる塩酸水中の塩化水素量は、水酸基に対して当量以上であれば特に制限されるものではないが、効率よく目的物を得るためには水酸基に対して2当量以上であることが好ましい。

本発明において用いる塩化水素ガス量としては、最低限反応機が気相部を有する限り投入したガスが全て反応するのは困難であるため、反応機内に投入した量のうち液中に溶解あるいは分散等して反応で消失する量として、不純物、例えばイソプロペニル基に対して当量以上であれば特に制限されるものではないが、効率よく純度アップを
5 図るためには不純物に対して2当量以上であることが好ましい。液中の塩化水素ガス溶解量を増大させて反応速度を促進する、あるいは不純物の残存量を低減する手段としては、気相中の塩化水素ガス分圧を大きくすることが効果的である。

最終的に目的物質の溶液中に残存する塩化水素ガスは、例えば、一般的なガス抜き操作として知られる、不活性ガスのバブリングあるいは減圧操作等により行うことが
10 できる。

本発明において用いる塩酸水とそれに引き続き行われる塩化水素ガスによる塩素化方法によれば、前記の文献（ポリマーブレチン 4, 5 1 3 - 5 2 0 (1 9 8 1) に示されている塩化水素ガスのみを用いる反応系と比べて、反応温度を高く設定することが可能である。塩化水素を用いる反応系では反応を0℃付近でおこなう必要があったが、この方法に従えば、室温付近でも副反応が抑えられ、目的とする化合物を高
15 収率で得ることが可能である。すなわちこの方法においては、10℃以上で反応をおこなうことが可能であり、さらに反応速度を上げるために、反応温度を15～30℃、さらには20～30℃とすることも可能である。反応温度を上げることにより冷却が不要になり、製造設備を簡略化して製造コストを下げるができる。

20 本発明で用いる次亜塩素酸金属塩としては、特に限定されないが、例えば次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウム、次亜塩素酸銅、及び次亜塩素酸第二銅があげられる。なかでも工業的な入手の容易さや取り扱いの簡便さおよび反応収率・選択性が良好である点から、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。次亜塩素酸金属塩水溶液の濃度は特に限定されるものではないが、
25 反応の収率・選択性が良好である点から0.7mol/kg以上が好ましい。入手した次亜塩素酸ナトリウムの濃度が0.7mol/kg以上である場合には、水で希釈して使用することができる。この場合の水は、水道水、イオン交換水、蒸留水等を示すが、場合によってはNaCl、KCl等の金属塩を含有していてもよい。

本発明において用いる次亜塩素酸金属塩水溶液の量は、含塩素量が理論量に対して当量以上であれば特に制限されるものではないが、大過剰の次亜塩素酸金属塩水溶液を用いた際には副反応が進行し、目的化合物の純度の低下を招くことも考えられる。このことから、効率良く高純度で目的物を得るために、理論量に対して1.0～10

5 倍モルであることが好ましく、特に1.0～5倍モルが好ましい。

本発明において用いるプロトン酸の例としては、特に限定されないが、例えば塩酸、硫酸、硝酸、及び酢酸を挙げることができる。なかでも反応収率・選択性が良好である点から、塩酸が好ましい。プロトン酸の添加方法に関しては、連続添加あるいは何回かに分けて添加することが好ましいが、一括添加も可能である。連続添加する場合、

10 添加時間は0.5～15分が好ましく、特に1～5分が好ましい。用いるプロトン酸の量に関しては、反応系中の水層のpHが好ましくは4～9さらに好ましくは5～7の範囲に調整される量であればよい。また、用いるプロトン酸の濃度に関しては特に限定されるものではないが、品質、反応時間、工業化を考えた時の反応槽の容量等の観点から、比較的高濃度であることが好ましく、35wt%以上の濃塩酸が特に好ま

15 しい。

本発明において、一般式(3)から一般式(2)への塩素化反応は、無溶媒中で行うことも可能であるが、有機溶剤を用いて、原料を希釈した状態で反応することが好ましい。有機溶剤としては、特に限定はないが、塩素化反応で変質されにくく、添加効果の持続が期待できるハロゲン化有機溶剤が好ましく、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、エチルクロライド、エチレンジクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1-トリクロロ-2-トリフルオロエタン、及びトリフルオロメチルベンゼンが好ましく用いられ、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、エチルクロライド、が特に好ましく用いられる。

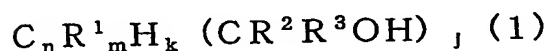
20

この塩素化反応の温度は特に制限されるものではないが、次亜塩素酸が比較的不安定であるため、低温で反応を行うことが好ましく、-15℃～40℃で反応を行うことが好ましい。さらに好ましくは、-5℃～25℃である。反応温度が40℃より高いと次亜塩素酸の分解が加速され、反応途中で濃度がほとんどゼロになってしまう。

25

また、 -15°C より低いと氷結しやすく好ましくない。次亜塩素酸の分解は危険な塩素ガスの発生を伴うため、安全上からも上記の温度範囲で反応を行うことが好ましい。

塩素化反応終了後の一般式(2)で表される塩素化炭化水素化合物を含む混合物は、塩素化反応による副生成物等の不純物を多く含有しているため、目的とする塩素化炭化水素の純度は低い。そこで副生成物等の不純物を効率よく取り除くため、該混合物を、アルカリ水溶液と混合して、一般式(1)：



[式中、 m 、 n 、 k 、 j 、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同じ]で表される化合物に変換し、固液分離により固形物として分離し、精製する。

本発明に使用されるアルカリ水溶液としては、特に限定されるものではないが、金属水酸化物の水溶液が好ましく、取り扱い易く入手が容易であることから水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの水溶液が特に好ましい。水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムは、固体をそのまま用いることもできる。

アルカリ水溶液によるアルコール化の反応は無溶媒中、あるいは先の反応に使用した有機溶剤をそのままにして行うことも可能であるが、さらに有機溶剤を用いて、原料を希釈した状態で反応することが好ましい。有機溶剤としては、特に限定はないが、反応選択性が高い点、および固液分離して有機溶剤洗浄により精製する工程において、目的化合物である一般式(1)で表されるアルコール化合物の溶解性が低く、不純物の溶解性が高い、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素系有機溶剤を好ましく使用することができる。その中でもペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、及びキシレンが好ましく、さらにはヘキサンが特に好ましく用いられる。有機溶剤の添加量は先の反応に使用した有機溶剤を含む元の有機層に対して10～200重量部が好ましく、50～100重量部が特に好ましい。

アルカリ水溶液によるアルコール化の反応の温度は特に制限されるものではないが、 40°C ～ 100°C で反応を行うことが好ましく、反応速度と反応選択性の観点から 50°C ～ 80°C が特に好ましい。反応温度が低いと目的とする一般式(1)の収率確保に多大な時間を必要とし、逆に反応温度が高い場合は、アルカリ水溶液下での反応容器材質への影響の点で好ましくない。

本発明に使用されるアルカリ水溶液のアルカリ濃度は、たとえば、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を用いる場合、0.1～10wt%が好ましく、1～5wt%がさらに好ましい。濃度が薄いと必要とする液量が多くなり、反応器の容量の観点で好ましくない。濃度が濃い場合は反応容器材質への影響の観点や、反応選択性低下の観点で好ましくない。反応容器としては、品質劣化を避けるため、ガラスライニングやテフロンライニング製の容器を用いることが好ましい。

また、一度に多量のアルカリ水溶液を仕込む代わりに、2回以上に分けて添加することもできる。これにより、一度に高濃度のアルカリを添加することを避け、低濃度ながら必要当量以上のアルカリを添加することが可能になる。

一般式(1)で表されるアルコール化合物の固液分離では、遠心分離やろ布を用いた加圧ろ過等の一般的な固液分離法が実施可能である。固体に付着する不純物としての液を低減させるため、遠心力の増大やろ過時間の確保、窒素等のガス通気による液切り等を実施することが有効である。さらに、固体に付着する不純物を低減させるために、固液分離と有機溶剤や純水の添加を繰り返すことが有効である。添加する有機溶剤としては、一般式(1)で表されるアルコール化合物に対する溶解度の低い有機溶剤が好ましく、先に示したアルコール化に使用される芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素系有機溶剤が使用でき、トルエンやヘキサンが特に好ましい。有機溶剤添加時には、可能なら、攪拌や液混合を実施することも有効である。

上記固液分離、精製された一般式(1)で表されるアルコール化合物の固形物に塩酸水を添加して、本発明の目的物である純度の高い一般式(2)で表される塩素化炭化水素化合物を得る。これは、先述と同一の方法でよい。

この反応により得られた一般式(2)で表される塩素化炭化水素化合物は、そのままでも純度が高く使用することができるが、必要に応じてさらに純度を上げたい場合には、引き続いて、油水分離を行い塩酸水溶液を分離し、該化合物を含有する有機層の気相部、又は液中に塩化水素ガスを導入、接触させ純度を上げることができる。

本発明によって得られた一般式(2)で表される塩素化炭化水素化合物は、塩素置換基の反応活性を利用して各種の合成反応試薬として使用される。特に本発明によって高純度の塩素化炭化水素化合物が得られるため、末端が制御されたポリイソブチレ

ン、あるいはポリイソブチレンをブロック成分とする各種のブロック共重合体、例えばスチレンーイソブチレンースチレン共重合体等の開始剤として好適に使用される。

発明を実施するための最良の形態

- 5 以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

(実施例 1)

- コニカルビーカー内にトルエン 0.14 kg と 1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-
ープロピル)ベンゼン(p-DIOL、三井石油化学工業(株)製) 0.03 kg を
10 入れた後、35 wt%塩酸水 0.25 kg を添加し、この混合物を 20℃でさらにマ
グネチックスターラーで 90 分攪拌した。この時、有機相、水相ともに無色透明に変
化した。この後に有機相と水相を分離してから、有機相に塩化水素ガスをマグネチッ
クスターラーで攪拌しながら 20℃で 90 分間バブリングした。その後、脱塩酸処理
として、窒素ガスを 45 分間バブリングした。得られた 1,4-ビス(2-クロルー
15 2-プロピル)ベンゼン(p-DCC)のトルエン溶液の、サンプル液の揮発分を留
去してから p-DCC(c r u d e)の¹H-NMR スペクトルを測定したところ 9
9.5%純度であった。得られた p-DCC 溶液は、塩化水素ガスと接触させる代わ
りに有機相を晶析、乾燥して得られた p-DCC と同程度の高品質のものでありカチ
オン重合の開始剤として十分使用できるものであった。

20 (実施例 2)

- 実施例 1 において、35 wt%塩酸水使用量を 0.125 kg にしたことと、塩化
水素ガスと接触させる反応を 5℃で行った以外は同一条件で行ったところ、NMR 純
度 99.5%で p-DCC を得た。得られた p-DCC 溶液は有機層を晶析、乾燥し
て得られた p-DCC と同程度の高品質のものでありカチオン重合の開始剤として
25 十分使用できるものであった。

(実施例 3)

温度計、パッフル、攪拌機を備えた内容積 0.002 m³ ガラス製セパラブルフラ
スコに 1,4-ジイソプロピルベンゼン(0.045 kg)、モノクロロベンゼン(0.

0.3 kg)、次亜塩素酸ナトリウム水溶液(1.2 kg, 0.9 mol/kg)を加え、攪拌しながら氷浴で冷却しておく。続いて滴下ロートにより濃塩酸(0.08 kg, 35 wt%)を3分かけてゆっくりと液中に添加した後、さらに60分攪拌した。反応終了後、有機層と水層を静置分離により分液し、有機層に濃塩酸(0.03 kg, 35 wt%)を加え約5分間激しく攪拌することにより有機層中に微分散している次亜塩素酸の失活を行った。有機層を分液し、モノクロロベンゼン溶液として反応生成物を得た。生成物中の1,4-ビス(2-クロルー2-プロピル)ベンゼンの収率については、ガスクロマトグラフィ(以下、GCと略記)分析により求めた(収率60.0%)。

- 10 洗浄した同一容器に、分液したモノクロロベンゼン溶液とヘキサン0.04 kgおよび2 wt%水酸化ナトリウム水溶液を1 kg加え、60℃で5時間攪拌し続けたところ、水層は最後までアルカリ性を示し、この加水分解反応による1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼンの選択性は約90%であった。

さらに、固形分をヘキサンと純水で洗浄後、35 wt%濃塩酸0.3 kgとトルエン0.05 kg存在下で攪拌して1,4-ビス(2-クロルー2-プロピル)ベンゼンを得た。NMRによる純度は95%、最終収率は45%であった。

(実施例4)

アルコール化の反応での反応温度を50℃にし、反応時間を8時間にした以外は、実施例3と同様に行った。アルコール化の反応による1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼンの選択性は約90%であった。それ以降も実施例3と同様に行った結果、最終的に得た1,4-ビス(2-クロルー2-プロピル)ベンゼンのNMRによる純度は95%、最終収率は45%であった。

(実施例5)

アルコール化の反応で、最初に添加する水酸化ナトリウム水溶液の濃度を1 wt%にし、水層pHが酸性を示したのを確認した後に、25 wt%水酸化ナトリウム水溶液0.04 kgを添加した以外は、実施例3と同様に行った。アルコール化の反応による1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼンの選択性は約90%であった。それ以降も実施例3と同様に行った結果、最終的に得た1,4-ビス(2-

クロルー 2-プロピル) ベンゼンのNMRによる純度は95%、最終収率は45%であった。

(実施例6)

5 アルコール化の反応での添加有機溶剤および生成固形物の洗浄有機溶剤を、ヘキサンの代わりにトルエンにし、反応温度を75℃にした以外は実施例3と同様に行った。アルコール化の反応による1,4-ビス(2-ヒドロキシー2-プロピル) ベンゼンの選択性は約70%であった。

1,4-ビス(2-クロルー2-プロピル) ベンゼンのNMRによる純度は95%、最終収率は35%であった。

10 (実施例7)

実施例3に引き続き、最終的に得た1,4-ビス(2-クロルー2-プロピル) ベンゼンのトルエン溶液に25℃で1.5時間マグネチックスターラーで攪拌しながら塩化水素ガスをバブリングした結果、最終的に得た1,4-ビス(2-クロルー2-プロピル) ベンゼンのNMRによる純度は99.5%、最終収率は約50%であった。

15 (実施例8)

実施例3に引き続き、最終的に得た1,4-ビス(2-クロルー2-プロピル) ベンゼンのトルエン溶液に5℃で1.5時間塩化水素ガスをバブリングした結果、最終的に得た1,4-ビス(2-クロルー2-プロピル) ベンゼンのNMRによる純度は99.0%、最終収率は約50%であった。

20 (比較例1)

実施例1の塩化水素ガスを導入する前のp-DCC純度は、揮発分を留去してから¹H-NMRスペクトルを測定したところ98.0%であった。

(比較例2)

25 実施例2の塩化水素ガスを導入する前のp-DCC純度は、揮発分を留去してから¹H-NMRスペクトルを測定したところ97.0%であった。

(比較例3)

実施例3において、ヘキサンと2wt%水酸化ナトリウム水溶液を添加する代わりに、ヘキサンを添加して冷却晶析を行ったところ、得られた乾燥結晶中の1,4-ビ

ス（２－クロル－２－プロピル）ベンゼンのNMRによる純度は９０％、最終収率は３０％であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、一般式 $C_nR^1_mH_k(CR^2R^3C1)_j$ で表される塩素化炭化水素化合物を高純度かつ高収率で効率良く得ることができる。この化合物は塩素置換基の反応活性を利用して各種の合成反応試薬として有用である。

10

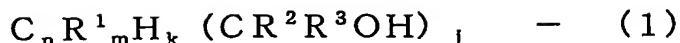
15

20

25

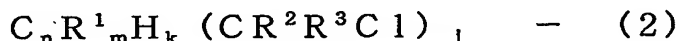
請求の範囲

1. 一般式 (1) :



[式中、nは1～12の整数で、m、kはそれぞれ0～25の整数であり、jは1～10の整数である。R¹は塩素、臭素、ヨウ素、酸素、窒素、イオウ、及びリンからなる群より選ばれる原子を表し、mが2以上の場合R¹は同じでもそれぞれ異なってもよい。またC_nR¹_mH_kで表されるj個の基は、第三級炭素原子-水素結合を有さない。R²、R³はそれぞれ炭素数1～5の脂肪族飽和炭化水素基又はその水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基を表し、第三級炭素原子-水素結合を有さないものである。] で表される化合物を塩酸水存在下で反応させた後、油水分離した有機層に塩化水素ガスを接触させて、

一般式 (2) :

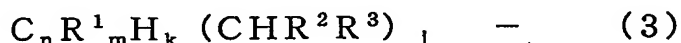


[式中、m、n、k、j、R¹、R²、R³は上記と同じ]

で表される化合物を得ることを特徴とする塩素化炭化水素化合物の製造方法。

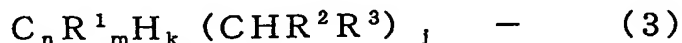
2. 一般式 (1) で表される化合物が

一般式 (3) :



[式中、m、n、k、j、R¹、R²、R³は上記と同じ] で表される化合物を次亜塩素酸金属塩水溶液およびプロトン酸と反応させた後、アルカリ水溶液と混合することにより製造されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の塩素化炭化水素化合物の製造方法。

3. 一般式 (3) :



[式中、m、n、k、j、R¹、R²、R³は上記と同じ] で表される化合物と次亜塩素酸金属塩水溶液およびプロトン酸との反応により製造される、一般式 (2) で表される塩素化炭化水素化合物を含む混合物を固液分離し、得られた固体含有物をアルカリ水溶液と混合して、一般式 (1) で表される化合物に変換した後、塩酸水存在下で

反応させて、一般式(2)で表される化合物を得ることを特徴とする塩素化炭化水素化合物の製造方法。

4. 一般式(1)で表される化合物から一般式(2)で表される塩素化炭化水素化合物を製造する際に、有機溶剤および塩酸水存在下で反応させることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の塩素化炭化水素化合物の製造方法。

5. 一般式(1)で表される化合物が、2-ヒドロキシー-2-プロピル置換基を有する芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

6. 前記次亜塩素酸金属塩が、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウム、次亜塩素酸銅、及び次亜塩素酸第二銅からなる群より選ばれることを特徴とする請求項2～5のいずれか1項に記載の製造方法。

7. 前記プロトン酸が塩酸、硫酸、および酢酸からなる群より選ばれることを特徴とする請求項2～6のいずれか1項に記載の製造方法。

8. 前記アルカリ水溶液が、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液であることを特徴とする請求項2～7のいずれか1項に記載の製造方法。

9. 前記一般式(3)から一般式(2)を製造する際に、ハロゲン化有機溶剤を使用することを特徴とする請求項2～8のいずれか1項に記載の製造方法。

10. 前記一般式(3)から一般式(2)を製造する際に、ハロゲン化有機溶剤として、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、エチルクロライド、エチレンジクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1-トリクロロ-2-トリフルオロエタン、及びトリフルオロメチルベンゼンからなる群より選ばれる有機溶剤を使用することを特徴とする請求項9に記載の製造方法。

11. 前記アルカリ水溶液を混合し、一般式(1)を製造、濾過分離する工程において、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素系有機溶剤を使用し、さらに固形物の洗浄に使用することを特徴とする請求項2～10のいずれか1項に記載の製造方法。

12. 前記アルカリ水溶液を混合し、一般式(1)を製造、濾過分離する工程において、芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素系有機溶剤として、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、及びキシレン

からなる群より選ばれる有機溶剤を使用することを特徴とする請求項 1 1 記載の製造方法。

1 3. 一般式 (1) で表される化合物から一般式 (2) で表される塩素化炭化水素化合物を製造する際に使用する有機溶剤が、飽和炭化水素、芳香族炭化水素、あるいは
5 ハロゲン化有機溶剤であることを特徴とする請求項 4 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の塩素化炭化水素化合物の製造方法。

1 4. 一般式 (1) で表される化合物から一般式 (2) で表される塩素化炭化水素化合物を製造する際に使用する有機溶剤が、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、
ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ノルボル
10 ネン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ブチルクロライド、及びエチルクロライドからなる群から選ばれる 1 種以上であることを
を特徴とする請求項 1 3 記載の塩素化炭化水素化合物の製造方法。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C17/16, 22/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C17/16, 22/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-180910 A (Kuraray Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), (Family: none)	1-14
A	JP 11-60520 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 March, 1999 (02.03.99), (Family: none)	1-14
A	JP 8-291090 A (Kaneka Corp.), 05 November, 1996 (05.11.96), (Family: none)	1-14
A	US 6187977 B1 (Kaneka Corp.), 13 February, 2001 (13.02.01), & JP 2000-63303 A & GB 2336842 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 July, 2003 (28.07.03)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2003 (12.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08453

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-175891 A (Kaneka Corp.), 30 June, 1998 (30.06.98), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C17/16、22/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C17/16、22/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-180910 A (株式会社クラレ) 1999. 07. 06 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-60520 A (株式会社クラレ) 1999. 03. 02 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 8-291090 A (鐘淵化学工業株式会社) 1996. 11. 05 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 07. 03

国際調査報告の発送日

12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6 1 8 7 9 7 7 B 1 (Kaneka Corporation) 2 0 0 1 . 0 2 . 1 3 & J P 2 0 0 0 - 6 3 3 , 0 3 A & GB 2 3 3 6 8 4 2 A	1 - 1 4
A	J P 1 0 - 1 7 5 8 9 1 A (鐘淵化学工業株式会社) 1 9 9 8 . 0 6 . 3 0 (ファミリーなし)	1 - 1 4